



特許願 (A) 件記号なし
昭和 48 年 7 月 25 日
(2,000)
特許庁長官 三宅幸夫 殿
1. 発明の名称 第3級ブチルアルコールの製造法
2. 発明者 広島県大竹市西条2丁目9-16
保見英重 (ほか3名)
3. 特許出願人 〒104 東京都中央区京橋2丁目8番地
334 (272) 4321 (大代表)
603 三菱レイヨン株式会社
取締役社長 清水喜三郎
4. 代理人 〒104 東京都中央区京橋2丁目8番地
三菱レイヨン株式会社内
(6949) 弁理士 吉沢敏夫
5.添付書類の目録
(1) 明細書 1通
(2) 図面 1通
(3) 願書副本 1通
(4) 委任状 1通

明細書

1. 発明の名称 第3級ブチルアルコールの製造法
2. 特許請求の範囲 イソブチレンもしくはイソブチレシを含有する炭化水素混合物を酸性イオン交換剤の存在下で有機酸を含有する水と反応させることを特徴とする第3級ブチルアルコールの製造法
3. 発明の詳細な説明 本発明はイソブチレンを含有する炭化水素混合物より第3級ブチルアルコールを高純度、高収率にしかも高い生産性をもつて製造する方法に関するものである。
イソブチレンからの第3級ブチルアルコールの製造法としては50～65%硫酸水溶液を用いる方法が知られている。
すなわちイソブチレン含有炭化水素混合物と硫酸水溶液を接触せしめイソブチレンを第3級ブチルアルコールとなし他の炭化水素類混合物

(19) 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-32116

④公開日 昭50(1975)3.28

②特願昭 48-83719

③出願日 昭48(1973)7.25

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号 6518 4A

6652 43 6652 43

6652 43

④日本分類

16 B41

16 B41D.11

1309G41

16 B414

⑤Int.Cl²

C07C 31/12

C07C 29/041

B01J 31/02

特許
48.7.2

と分離して該アルコールを精製する方法で、必要によつては該アルコールを分解してイソブチレンを回収する方法にも用いられる。

この方法は硫酸の50～65%水溶液を用いるため装置材質が特殊なものに限定され装置寿命が短かく、又イソブチレンのエタノール化、アセチル化等による副反応も多く、又硫酸の消費量も多い。

一方オレフィンの直接水和によるアルコールの製造法も知られている。例えばエチレンよりエタノール合成と同様にリン酸触媒、酸化タンゲステン触媒等を用いてブテン類より直接水和により対応するアルコールを製造できることが知られている。

しかしながらこの方法は触媒が有効に作用する200～250℃の温度においては反応の平衡が原系にかたより不利となる。そのため高圧下でかつ水をオレフィンに対し大過剰に用いることが必要となり、收率も低いなどの欠点を有している。

本発明者は硫酸水溶液を使用する方法にお

いてはイソブチレンの水和に麻し硫酸が触媒として作用している点に注目し硫酸に代えて強酸性イオン交換剤を触媒として用いる方法を試みたが目的とする第3級ブタノールの生成は極くわずかで実用性に乏しいことが判明した。

本発明者らは上述の欠陥を克服すべく観察研究中のところ水に有機酸を共存させると反応速度が飛躍的に向上することを見出し本発明を完成した。

本発明はイソブチレンもしくはイソブチレン含有炭化水素混合物を強酸性イオン交換剤の存在下で有機酸を含有する水と反応させることを特徴とする第3級ブチルアルコールの製造法である。

本発明で用いるイソブチレン含有炭化水素混合物は特に限定されるものではないが通常は炭素数4の炭化水素を主体とするもので若干の炭素数5又は6の炭化水素を含有していても差支えない。

本発明方法によれば有機酸例えば酢酸を含有

する水に強酸性イオン交換樹脂の存在下でイソブチレンを接触させると大部分のイソブチレンが第3級ブチルアルコールとなり一部は有機酸の第3級ブチルエステルとなる。該アルコール含有有機酸水溶液を蒸留して第3級ブチルアルコールを取得し有機酸水溶液は水和に際して消費された水及び蒸留時に同伴された若干の水分を補充して再びイソブチレンとの反応に使用することができる。

本発明の方法はイソブチレンの過量化、過量化といつた多量化がほとんど起らない。また反応はイソブチレンと水との間で選択的に行われ、原料炭化水素中に含まれるノルマジアブテン類から第3級ブチルアルコールあるいは又、第3級ブチル酢酸への反応がほとんど無視される程度でありしたがつて反応生成物の精製はきわめて簡単となる。

本発明で用いる有機酸の種類は特に限定されるものではない。例えばヤシ酸、酢酸、プロピオノン酸、脂肪酸、しゅう酸等の脂肪族カルボン酸類、

安息香酸、アセビン酸、テレフタル酸等の芳香族カルボン酸、あるいは又クロル酢酸、ジクロル酢酸、トリクロル酢酸等が用いられる。アクリル酸、メタアクリル酸等の重合性有機酸も用いることができるがこのような酸を用いるときは重合防止剤等の添加が必要である。又水に対する溶解度の高いものが好ましいが必須条件ではない。有機酸の価格、安定性を考慮すると酢酸が最も好ましい物質である。

本発明において用いる強酸性イオン交換剤はイソブチレン反応時にのみ必要であり生成した第3級ブチルアルコールの回収の際は不要である、したがつてイオン交換剤の如き不均一系触媒では反応時のみに触媒が存在し回収、精製時は無触媒下で安定に操作する事が簡単にできる点で有利である。これに反して鉱酸等均一系触媒では回収精製の際鉱酸を中和せねばならず不利な方法である。

本発明の実施に際し有機酸水溶液中の有機酸濃度は特に限定されないが有機酸濃度が高い程

ど第3級ブチルアルコールの生成速度が早くなる一方反応生成物中に有機酸の第3級ブチルエステルの残存量が多くなる。しかしながらこの事は重大なる欠陥ではない。つまり反応液より第3級ブチルアルコールを分離するさいに有機酸水溶液中に該エステルを残すか、必要に応じてさらに分離して反応器に戻すかあるいは又第3級ブチルアルコールの蒸留中適当なる段より後段のイオン交換剤中を通して再度アルコールに加水分解して蒸留塔に戻す等の方法によりイソブチレン原単位を低下させることなく反応を行うことができる。したがつて有機酸濃度は単に経済的に最適となるよう決定されるべきものである。反応温度は0°C~130°Cであり低温の方が平衡的に有利であるが反応速度が遅い。又あまり高い温度は平衡的に不利であるのみならず触媒寿命が短くなる。したがつて好ましくは40°C~80°Cである。反応圧力は常圧でも加圧でも良いが通常は炭化水素類混合物を液化するに必要な程度加圧するのが良い。反応時

問は触媒の使用量、温度、有機酸の種類、濃度により適当に選定されるべきである。反応器の型式は固分式でも良く通常は連続式が行なわれる。触媒のイオン交換剤は特に規定されないが強酸性イオン交換剤であれば良く好ましくは多孔性のものが良い。

本発明の方法の応用例の一つとして炭素数4ケの炭化水素類を主体とした混合物中よりイソブチレンを分離する方法にも使用できる。すなわち有機酸を含んだ水とイソブチレン含有炭化水素類混合物とを反応せしめてイソブチレンを第3級ブチルアルコールとなし、該アルコール含有有機酸水溶液とイソブチレンを除去した炭化水素類混合物とを傾斜分離し、該アルコール含有有機酸水溶液より蒸留により第3級ブチルアルコールを分離した後公知の方法により第3級ブチルアルコールを脱水してイソブチレンを得ることができる。かゝる方法で得たイソブチレンはさわめて高純度である。

次に本発明の方法の実施態様の1例を添附図

にしたがつて説明する。本例はイソブチレン含有炭化水素類混合物より第3級ブチルアルコールを連続的に製造する方法である。

101は第1反応器、103は全循環ポンプ、103は第1イオン交換樹脂充填塔、104は第1デカンターである。ライン1より第2反応器105に供給された原料炭化水素類混合物はライン3により第1デカンター104の下層から取り出された有機酸水溶液を主体とする混合液と共に循環ポンプ106により第2イオン交換樹脂充填塔107に流通せしめてイソブチレンを第3級ブタノールに変換せしめる。第2反応器内の液はライン3より第2デカンター108に導かれ層分離して下層はライン4を通じてアルコール分離塔110に送られる。一方上層は炭化水素類混合物でありその中の未反応のイソブチレンをさらに回収するためライン5を通じて第1反応器101に供給される。第1反応器にはアルコール分離塔113の塔底より回収された有機酸水溶液がライン5を通して供給され

循環ポンプ102により前述の炭化水素類混合物と共に第1イオン交換樹脂充填塔103に流通せしめ残イソブチレンの大部分を第3級ブタノールに変換せしめる。第1反応器の液はライン6より第1デカンター104に導かれ下層は前述の通り第2反応器に送られる。上層はライン7を通じて炭化水素分離塔109に送られ塔頂よりイソブチレンを含まない炭化水素類混合物を取り出し塔底より有機酸、第3級ブタノール、及び極く少量のイソブチレンダイマー等を回収しライン8を通じてライン9と合わせてライン11としアルコール分離塔113に送られる。110、111、112は炭化水素分離塔附属のリボイラー循環ポンプ、リボイラー、及びコンデンサーである。アルコール分離塔113の塔頂からは第3級ブチルアルコールと水の一部を取り出し、塔底より酢酸水溶液を取り出す。114、115、116はそれぞれ同塔附属のリボイラー循環ポンプ、リボイラー、コンデンサーである。アルコール分離塔113へ送られる

有機酸水溶液中に第3級ブタノールの他に無視できない量の有機酸エステルを含む場合は塔の途中にイオン交換樹脂充填器114を設け、塔の適当な部分から抜き出した液を通過させてエステルを加水分解し、第3級ブチルアルコールに変換させることができる。第3級ブタノールは水と共に沸するため水を完全には分離出来ないので必要あればさらに公知の方法により水を分離する。最後にアルコール分離塔からの塔底液はライン15より必要量の水を補充し第1反応器に供給して再使用する。

次に本発明の方法による実施例を示す。

実施例 1

水100モルと酢酸30モルの混合液中にスルファン酸塩イオン交換樹脂1.2当量を懸濁させた反応缶にイソブチレンを吹き込んだ。圧力は常圧で温度は40℃で行なつた。反応時間1時間後に第3級ブタノールが0.27モル生成し2時間後には第3級ブタノールが0.68モル

生成した。なお4時間の反応終了後も反応液中には第3級ブチル酢酸やイソブチレンの2量体はトレース程度であった。

実施例 2

水100モル、酢酸270モルの混合液中にスルフォン酸型イオン交換樹脂5.69当量を懸濁させた反応缶にイソブチレンを吹き込んだ。圧力は常圧で温度は40°Cを維持するよう制御した。反応時間2時間後には、第3級ブタノールが3.35モル、第3級ブチル酢酸が1.78モル生成し、4時間反応後には第3級ブタノールが30.6モル、第3級ブチル酢酸が4.1モル生成した。4時間反応終了後の液にはイソブチレンの2量体がトレース程度検出されたにすぎない。

次に実施例1, 2に対応して有機酸を共存させなかつた場合について比較例1, 2に示す。

比較例 1

水130モルにスルフォン酸型強酸性イオン

かつた。この例から有機酸が共存しない場合の第3級ブチルアルコール生成量は著しく低く、实用性に乏しいことがわかる。

実施例 3

水100モル、酢酸100モルの混合液中にスルフォン酸型イオン交換樹脂4.99当量を懸濁させたものを搅拌器付オートクレーブに仕込み表-1に示す組成の炭化水素類混合物を50モル仕込んだ密閉系で反応温度40°Cにて1時間反応させた。反応中圧力は5.5 atmであつた。反応液中には第3級ブタノールが3.16モル、第3級ブチル酢酸が0.3モル生成した。他の反応物質例えは第2級ブタノール、ノルマルブタノール、第3級ブチル酢酸、ノルマルブチル酢酸はまったく検出されず又イソブチレンダイマーもトレース程度検出されたにすぎないイソブチレンのみが選択的に第3級ブチルアルコールに転化された。

交換樹脂1.29当量を仕込んだ搅拌器付反応缶に常圧でイソブチレンを吹き込んだ。反応液温度は40°Cを維持するよう制御した。時間毎の反応液中の第3級ブチルアルコール収量は下記の通りである

	時間	1時間	2時間	3時間
第3級ブチルアルコール 収量(モル)	0.0376	0.0518	0.0735	

反応液中に他の物質例えはイソブチレンの2量体、3量体等は検出されなかつた。

比較例 2

水370モルとイソブチレン12モル及びスルフォン酸型強酸性イオン交換樹脂5.69当量を搅拌器付オートクレーブに仕込み温度を60°Cに維持しつゝ反応させた。反応中の圧力は0気圧であつた。3時間反応後の第3級ブタノール生成量は0.50モルであつた。他の物質例えはイソブチレンの2量体、3量体は検出されなかつた。

表-1 炭化水素類混合物組成

成分名	容量 %
イソブタン	1.3
ブタン	8.2
ノーブテン	25.3
トランヌーブテン	15.3
シス-2ブテン	10.3
イソブチレン	39.7

実施例 4

実施例3と同様の原料、搅拌仕込条件で行ない温度を60°Cとし1時間反応させた。結果は第3級ブタノールが1.25モル、第3級ブチル酢酸が0.51モル、イソブチレン2量体が0.01モル生成した。実施例3と同様その他の生成物は検出されなかつた。

実施例 5

水100モル、酢酸100モルの混合液中に

表-2 炭化水素類混合物組成

成分名	容 量 %
イソブタン	3.1
ノルマルブタン	18.7
1-ブテン	43.4
トランス-2-ブテン	19.3
シス-2-ブテン	10.2
イソブチレン	5.6

実施例 6

本例では図面に示したフローにしたがつたバイロットプラントによる第3級ブタノールの製造例を示す。原料炭化水素類混合物として表-1の組成の混合ガス100モル/時間をライン1より第2反応器に供給する。一方ライン2より水と酢酸の等モル比を主成分とする原料液600ml/時間を第1反応器に供給する。第1デカンター、第2デカンターはそれぞれ図面に示された如く第1反応器、第2反応器と接続さ

れている。第1、2反応器附属の放熱床にはスルファン酸型カチオン交換樹脂を各々3kg、7kg充填した。第1反応器の温度は55°C、第2反応器の温度は40°Cに維持した。各々の反応器から取り出された反応液はライン4、5を通つてアルコール分離塔にかけられ塔頂より製品第3級ブチルアルコール水溶液を3.32kg/時間の割合で得、塔底より酢酸水溶液を回収する。製品第3級ブチルアルコール水溶液の組成は表-3に示す通りである。塔底の酢酸水溶液に水を4.3モル添加して再び第1反応器に供給する。一方第1デカンターの上層液はパイプ3より炭化水素分離塔に供給し塔頂より炭化水素類混合物3.44kg/時間の割合で回収した。回収された炭化水素類混合物の組成は表-4に示す通りである。原料炭化水素類混合物中のイソブチレンから第3級ブタノールの收率は98%であつた。

表-3 製品第3級ブタノール組成

成分名	wt%
ブタノール	86.66
水	13.17
イソブチレンダイマー	0.19
第3級酢酸ブチル	トレース
第2級	トレース

表-4 回収炭化水素類混合物組成

成分名	wt%
イソブタン	2.13
ノルマルブタン	13.6
1-ブテン	41.3
トランス-2-ブテン	28.1
シス-2-ブテン	16.9
イソブチレン	1.14

実施例 7

水 1.00モルとプロピオン酸 2.0モルの混合液中にスルファン酸型イオン交換樹脂 5.5gを当量を超過させた反応缶にイソブチレンを吹き込んだ。反応缶の圧力は常圧で温度は40℃で操作した。反応開始後2時間経過後の反応液中には第2級ブタノールが2.3モル、第3級ブチルプロピオン酸が0.7モル生成していた。なおイソブチレンの2量体はトレース程度検出されただにすぎない。

実施例 8

水 1.10モルとトリクロル酢酸 1.0モルの混合液中にスルファン酸型イオン交換樹脂 5gを当量を超過させた反応缶にイソブチレンを吹き込んだ。反応缶の圧力は常圧で温度は40℃で操作した。反応開始後2時間経過後の反応液中には第3級ブタノールが3.3モル、トリクロル酢酸第3級ブチルエステルが0.9モル生成していた。なお反応液中にはイソブチレンの2量体、3量

体は検出されなかつた。

4. 図面の簡単な説明

本発明の方法を連続的に実施する場合の該様の1例を示すフローシートである。

特許出願人 三井レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉沢 敏夫

4. 前記以外の発明者

広島県大竹市黒川3丁目2-2

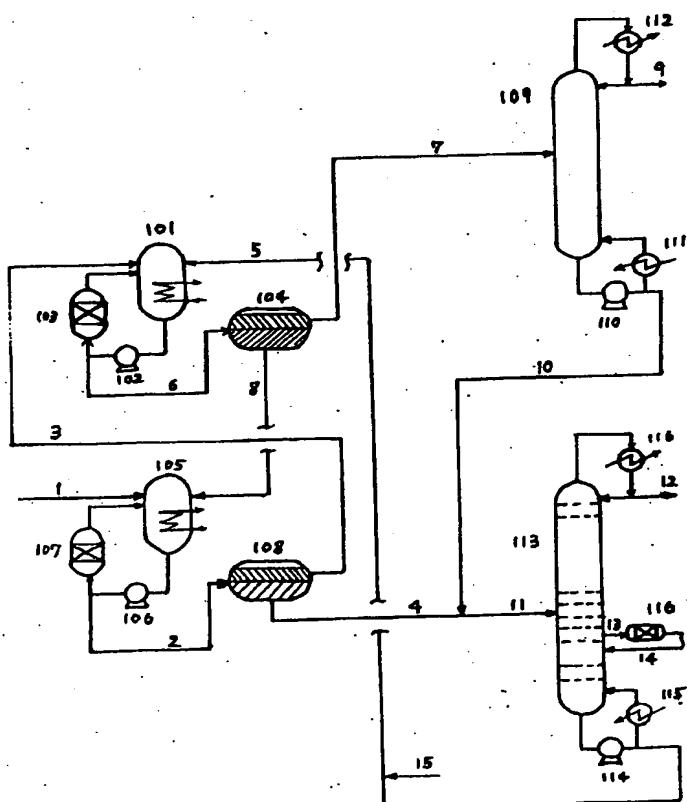
鶴田 緑

広島県大竹市黒川3丁目2-1

鶴田 雅信

広島県大竹市立戸1丁目10-26

鶴田 雅二



手 続 補 正 書

昭和 48 年 12 月 11 日

特許庁長官 齊 嘉 英 雄殿

1. 事件の表示

特願昭 48 - 83719 号

2. 発明の名称

第3級ブチルアルコールの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都中央区京橋2の8

(603) 三菱レイヨン株式会社

取締役社長 清水 春三郎

金澤 伸三

4. 代理人

東京都中央区京橋2の8

三菱レイヨン株式会社内

(6949) 弁理士 吉沢 敏夫

5. 補正命令の日付

自発補正

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄及び図面の記号

7. 補正の内容

(1) 明細書第2頁下から5行の「原系」を「原

特開昭50-32116 (7)

系」に改める。

(2) 同第6頁10行「蒸留塔に戻す等の方法により」を次の通り改める。

「蒸留塔に戻す方法、あるいは反応液から蒸留によつて該エステルを含有する第3級ブチルアルコールを得た後これをイオン交換樹脂と接触せしめて該エステルを加水分解し、再度蒸留して有機酸を除去する等の方法により」

(3) 同第7頁13行「イソブチレンを除去した」を「残余の」に改める。

(4) 同第7頁14行「傾斜分離し、」を「傾斜法又は蒸留法によつて分離し、」に改める。

(5) 同第7頁下から2行及び1行の間に次の文を加入する。

「本発明において有機酸水溶液と炭化水素混合物との反応は完全混合型反応器、押出し流れ型(ピストンフロー型)反応器又はこれらの組合せを用いることによつて行うことができる。」

(6) 同第10頁6行「……ができる。」の後に次の文を加入する。

「得られた第3級ブタノール中に有機酸エステルが含まれる場合は必要に応じ水を加えた後これをイオン交換樹脂層に通すことによつて該エステルを加水分解し、再度蒸留することによつて精製することができる。」

(7) 同第16頁下から4行の「の等モル比を」を「のモル比2:1の液を」に改める。

(8) 図面の右端中頃のコンデンサーの記号「116」を「117」に改める。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.